

# 壳寡糖的性能及其在化妆品中的应用

王鲁霞 马文平 朱辉 范美霞

(菏泽市产品质量监督检验所, 山东 菏泽 274000)

**摘要:**壳寡糖是天然糖中唯一大量存在的碱性氨基多糖,将其用于化妆品有一些独特的功效。文章概述了壳寡糖的物理、化学性质以及其在化妆品中的保湿、抗氧化、抑菌、通透促透等功效,并展望了壳寡糖在化妆品中的应用前景。

**关键词:**壳寡糖;性能;化妆品;应用

壳寡糖别名几丁寡糖、壳低聚糖,是以甲壳动物外壳为原料,运用酶生物技术等和先进分离技术制备而成的水溶性好、功能作用大、生物活性高的氨基寡糖类产品。壳寡糖因其特有的结构,具有良好的吸湿保湿、抗氧化、抑菌、通透促透等功能,且其绿色天然性符合世界日化产品的发展趋势,在化妆品的应用方面具有得天独厚的优势和广阔的前景。

## 1 壳寡糖的性质

### 1.1 壳寡糖的物理性质

壳寡糖是由2-乙酰氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖残基和2-氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖残基,以不同的比例通过β-1,4-糖苷键连接而成的线性低分子量聚合物,聚合度n为2-20。图1给出了壳寡糖的二级结构示意图。壳寡糖分子中的氨基、羟基和少量的N-乙酰氨基,可以形成分子内、分子间氢键,使得壳寡糖在水中有较大的溶解度。魏新林等<sup>[1]</sup>研究发现壳寡糖在pH1-13都有优良的水溶性,在水中的溶解度分别为99%,壳寡糖溶于水后,形成一定粘度的溶液。

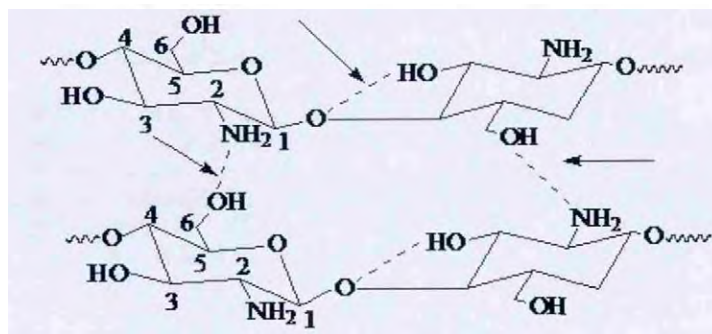


图1 壳寡糖的二级结构

### 1.2 壳寡糖的化学性质

国内外对壳寡糖的研究多集中在壳寡糖的制备工艺研究,对其改性研究较少,进行壳寡糖改性时,壳寡糖分子中的氨基和羟基参与反应,可进行羧基化、烷基化、酰化、酯化、醚化、金属盐及接枝共聚反应等。

李凤红等<sup>[2]</sup>采用甲烷磺酸作溶剂,并对氨基进行保护,制备了O,O-双十二酰化壳寡糖。许聪等<sup>[3]</sup>制备了羧甲基壳寡糖与钆的配合物(CM-COS-Gd),并对CM-COS-Gd的配位机理进行了初步研究。Jing L U等<sup>[4]</sup>以DCC作为脱水剂制备了壳寡糖水杨酸酯,酯化率为71.8%。

## 2 壳寡糖在化妆品中的应用

### 2.1 壳寡糖的保湿功效

保湿剂是化妆品中不可缺少的重要成分,透明质酸(简称HA)是现在化妆品中常用的一种保湿剂,壳寡糖与透明质酸有类似的结构和性能,可以作为HA的替代品应用于化妆领域。

透明质酸是由N-乙酰氨基葡萄糖及D-葡萄糖醛酸的重复结构组成的线形多糖结构,壳寡糖是由2-乙酰氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖残基和2-氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖残基,以不同的比例通过β-1,4-糖苷键连接而成的线性多糖,二者分子结构中的重复单元均是六元杂环分子,透明质酸含有活性官能团羧基、羧基及酰胺结构,壳寡糖含有活性基团羟基和氨基,还含有少量的N-乙酰氨基,在一定条件下可以进行羧基化反应和酰胺缩合反应,二者均可以形成分子内和分子间的氢键,有良好的溶解性能,形成粘弹性流体,可以填充在细胞与胶原纤维空间之中并覆盖在某些表皮组织上,透明质酸的制造工艺复杂,原料较贵,成本高,壳寡糖来源于自然界中可再生资源-甲壳素,制备工艺简单,生产成本低于透明质酸。日、韩等国已经利用壳寡糖的特殊性能研制出精华类和清洁类产品。

### 2.2 壳寡糖的抗氧化功效

国内外研究者对壳寡糖及其衍生物的抗氧化性<sup>[5,6]</sup>进行了研究,

张敬晗等<sup>[7]</sup>发现,在实验设定的浓度范围内,壳寡糖比壳聚糖、羧甲基壳聚糖清除羟自由基的能力大,且清除能力随溶液浓度增加而增大,以0.32mg/mL壳寡糖的清除率最大,为97.81%,相当于0.64mmol/L抗坏血酸的清除羟自由基能力。Dai-Hung Ngo等<sup>[8]</sup>用电子自旋共振研究了没食子酰壳寡糖的抗氧化性,研究表明,没食子酰壳寡糖可提高超氧化物歧化酶(SOD)的活性。郭芳宁等<sup>[9]</sup>的研究表明,2.0mg/mL的壳寡糖铁配合物对超氧阴离子自由基的清除率为59.84%,对DPPH自由基的清除率为65.76%。

壳寡糖可以吸收紫外线,消除自由基,活化细胞,有良好的抗氧化、抗衰老、抗疲劳作用,因此可用于化妆品中达到美白、抗皱、调理的效果。

### 2.3 壳寡糖的抑菌性功效

壳寡糖显示出明显的抗菌活性,抗菌效果随浓度的增高增强<sup>[10,11]</sup>。壳寡糖浓度为100mg/mL时对枯草芽孢杆菌、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有较好的抑制效果<sup>[12]</sup>,Benhabiles M Syanjiule<sup>[13]</sup>等研究了不同分子量和脱乙酰度的壳聚糖和壳寡糖对四个革兰氏阳性菌和七革兰氏阴性菌的抑菌活性,研究发现壳寡糖对上述实验所用菌均有良好的抑菌效果,优于壳聚糖。

将壳寡糖制成膏霜类等化妆品,可减少细菌、真菌的感染,阻碍原菌的生长,抑制皮肤表面有害菌滋生、抑菌和抗皮肤病等功效,可对破损的肌肤不但不会引起感染,还会促进肌肤的愈合,消除疤痕及痘印。壳寡糖还可添加在牙膏中抑制口腔细菌。

### 2.4 壳寡糖的通透与促透功效

壳寡糖在皮肤表面可以形成半透膜,有良好的透气性,又不干扰表皮废物和毒素的排泄,用于护发产品中可以保持头发表面的成膜通透性,湿润易梳理,使头发具有自然光泽,并能抗静电、防灰尘、止痒去头屑。壳寡糖的游离氨基可整合重金属,封锁金属离子,可以用于开发高级的保湿和美白化妆品。

林婕等<sup>[14]</sup>发现分子量3000,浓度3mg/mL的壳寡糖的促透功效与化妆品常用的促透剂水溶性氮酮相近,可作为天然促透剂用于化妆品中。

## 3 结束语

壳寡糖作为壳聚糖的水解产物,有很多优于高分子壳聚糖的性质,将其用于化妆品有一些独特的功能和功效,日本、美国的一些公司已经将壳寡糖作为日用化妆品原料的开发研究。目前,壳寡糖的制备方法有化学法、物理法、生物法等,如何实现工艺先进、工序简单,经济投入少、产业化速度快、无污染的制备是制约壳寡糖应用的技术难题之一。2013年,光波辐射法制备壳寡糖的工艺技术取得突破并与2014年进入中试阶段,相信,随着壳寡糖的产业化,壳寡糖在化妆品领域将有不可估量的应用前景。

### 参考文献

- [1]魏新林,夏文水.甲壳低聚糖的理化性质研究[J].日用化学工业,2004,34(3):164-166.
- [2]李凤红,楚慧妹,王鲁霞,等.O,O-双十二酰化壳寡糖的溶解性能及固态结构[J].高分子材料科学与工程,2009,25(5):139-142.
- [3]许聪,杨华,黄杨.羧甲基壳寡糖与钆配合物的制备[J].功能高分子学报,2013,26(1):016.
- [4]Jing L U, Qiang L.Synthesis of salicylate chitooligosaccharide ester by DCC condensation method [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010(4):016.
- [5]Sun T, Yao Q, Zhou D X, et al.Antioxidant activity of N-carboxymethyl chitosan oligosaccharides[J].Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2008, 18(21): 5774-5776.
- [6]Eom T K, Senevirathne M, Kim S K.Synthesis of phenolic acid conjugated chitooligosaccharides and evaluation of their antioxidant activity [J].Environmental toxicology and pharmacology, 2012, 34(2): 519-527.

# 大吨位散料汽车卸车装置的研制及应用

章远方

(中铁第五勘察设计院集团有限公司,北京 102600)

**摘要:**文章介绍了大吨位散料汽车卸车装置的结构功能及其技术优势。通过分析其结构、尺寸及荷载情况,并运用有限元分析软件 MIDAS 进行有限元分析,验证其强度和刚度符合相关要求并具有一定的安全系数。最后简介了该装置的实际应用情况。  
**关键词:**卸车装置;有限元;散状物料

## 引言

我国正处于转变经济增长方式、走新型工业化道路、建设资源节约型和环境保护型社会的重要时期。国民经济的快速、稳定发展,为面向国民经济各行各业,包括第二与第三产业提供所需大量物料搬运装备的物料搬运机械制造业,提供了最好的发展机遇。

随着各行业规模化生产的出现,高成本低效率的人力卸车已经不能满足生产的需要。通过市场调研,粗略估计人工卸料成本 5~10 元/吨,而本项目研制的大吨位散料汽车卸车装置(见图 1)仅为 1 元/吨。该卸车装置实现了卸车自动化,使货物安全快速卸载,大量减少劳动力,提高企业效益。该卸车装置适用于港口、各类仓库、加工厂对散状物料的自动卸载,广泛适用于粮食、化工、冶金、矿山、工程建设及一切有散状物料接收作业的场所。

文章以 100 吨散料汽车卸车装置为例,浅谈一下其结构功能设计及应用情况。

## 1 卸车装置的结构功能和工况分析

### 1.1 结构功能分析

100t 散料汽车卸车装置由翻转架、固定架、导向坡以及液压系统组成(见图 2)。

100t 散料汽车卸车装置设计主要技术性能:

翻转角度 0~45°

翻转速度 100/min

起重量 100t

装置长度 18m,不含导向坡

技术优势:

卸车装置两侧采用特制的双支撑结构,PLC 系统控制油缸同步,保证转动平稳。

翻转架配有挡轮器,适合于不同后悬长度的汽车使用。

卸车装置在水平位置和各个使用角度下,具有足够的强度和刚度。

液压系统配有液压锁以便在断电或液压管破裂的情况下,液压



图 1 大吨位散料汽车卸车装置 (起重量 40t)

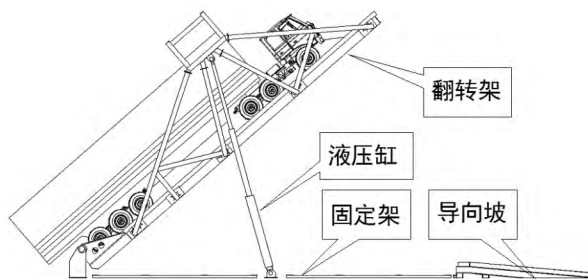


图 2 100t 散料汽车卸车装置

缸能自锁,此自锁机构可以通过手动解锁。

## 1.2 载荷工况分析

在卸车装置翻转过程中,需要计算的控制工况包括:

货车满载静置于卸车装置上,假设启动时两侧液压缸不同步:一侧液压缸已达到 750kN 顶升力(油缸与地面初始角度为 65°),而另一侧未能起动。

货车满载静置于卸车装置上且翻转角度根据设计要求达到 30°。

货车空载静置于卸车装置上且翻转角度根据设计要求达到 45°。

## 2 卸车装置的有限元分析

### 2.1 有限元模型的建立

文章采用有限元分析软件 MADIS 进行力学建模分析,图 3 为 100t 散料汽车卸车装置计算模型。模型中液压缸未示出,直接在液压缸施力点设置载荷或边界条件,不影响最后结果。汽车荷载根据车辆轴重在模型上进行布置。

### 2.2 计算分析

#### 2.2.1 工况一

工况一:货车满载、卸车装置启动,油缸不同步。计算后得到的卸车装置位移及应力结果,如图 4、图 5 所示。

计算得到 100t 散料汽车卸车装置在工况一的最大位移发生在远离铰轴的端部,为 47.509mm。

最大应力发生在翻转架底部一横梁上,为 219MPa。

$219\text{MPa} < [\sigma] = 310\text{MPa}$ ,

安全系数为  $n = 310/219 = 1.42$ ,满足塑性材料的安全系数的取用要求<sup>[1]</sup>。

#### 2.2.2 工况二

工况二:货车满载、卸车装置翻转角度根据设计要求达到 30°。计算时按货车荷载 100t(实际在倾斜过程中,货车载荷随着角度的增大而减小)则此时计算结果比实际结果大,偏于安全。计算后得到的卸车装置位移及应力结果,如图 6、图 7 所示。

计算得到货车满载时翻转 30°的最大位移为 5.59mm。按筒支梁挠度限制要求<sup>[2]</sup>:

$$5.59\text{mm} < \frac{l}{400} = \frac{9550}{400} = 23.9\text{mm}$$

(式中 l 为筒支梁梁长,取 9550mm) 计算满足筒支梁变形要求。

最大应力发生在翻转架靠近铰轴处底部一横梁上,为 148.5MPa。

$148.5\text{MPa} < [\sigma] = 310\text{MPa}$ ,

[7]张敬晗,金黎明,张盼,等.壳聚糖及其衍生物清除羟自由基的能力[J].食品与药品,2008,10(7):23-24.

[8]Ngo D H, Qian Z J, Vo T S, et al. Antioxidant activity of gallate-chitooligosaccharides in mouse macrophage RAW264. 7 cells[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(4): 1282-1288.

[9]郭芳宁,李春超,金黎明,等.壳寡糖铁配合物的合成及抗氧化作用[J].食品工业科技,2013,34(20):119-121.

[10]Lu X, Guo H, Sun L, et al. Protective effects of sulfated chitooligosaccharides with different degrees of substitution in MIN6 cells[J]. International journal of biological macromolecules, 2013(52): 92-98.

[11]Xia W, Liu P, Zhang J, et al. Biological activities of chitosan and

chitooligosaccharides[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(2): 170-179.

[12]Wu S J, Pan S K, Wang H B, et al. Preparation of chitooligosaccharides from cicada slough and their antibacterial activity[J]. International journal of biological macromolecules, 2013, 62: 348-351.

[13]Benhabiles M S, Salah R, Lounici H, et al. Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste[J]. Food hydrocolloids, 2012, 29(1): 48-56.

[14]林婕,何聪芬,董银卯.化妆品功效成分的透皮吸收机理[J].日用化学工业,2009,39(4):77-80.

作者简介:王鲁霞(1986-),女,山东菏泽人,工程师,硕士。